

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000268861 A

(43) Date of publication of application: 29 . 09 . 00

(51) Int. Cl

**H01M 10/40  
C07D207/46  
// C07D211/94**

(21) Application number: 11075910

(22) Date of filing: 19 . 03 . 99

(71) Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(72) Inventor: WATANABE HIROSHI  
OTA TAEKO  
FUJITANI SHIN

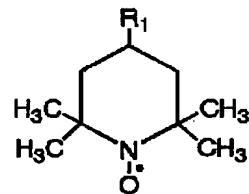
**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY  
BATTERY**

**(57) Abstract:**

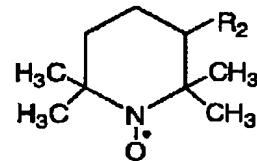
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve a high-temperature storage characteristic of a secondary battery by containing N-oxyl compound in nonaqueous electrolyte.

**SOLUTION:** This is a nonaqueous electrolyte secondary battery where nonaqueous electrolyte contains 0.01-3.0 M N-oxyl compound represented by formulas I, II, and III. In the formulas, R1-3 at least one substituted group of groups comprising H, OH, NH2, CN, COOH, NHCOCH<sub>2</sub>X (X=F, Cl, Br, and I), 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinioxy, or free radical (TEMPO) is illustrated. The N-oxyl compound traps and inactivates radical species produced from solvent molecule and stabilizes the solvent. The nonaqueous electrolyte is prepared by adding 0.01-3.0 M N-oxyl compound such as TEMPO or one or more selected kinds from groups of LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, and LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> to a mixing solvent of cyclic carbonic ester with chain carbonic ester.

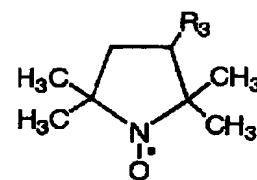
COPYRIGHT: (C)2000,JPO



I



II



III

AJ

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-268861  
(P2000-268861A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51) Int.Cl.  
 H 01 M 10/40  
 C 07 D 207/46  
 // C 07 D 211/94

識別記号

F I  
 H 01 M 10/40  
 C 07 D 207/46  
 211/94

テ-マ-ト\*(参考)  
 A 4 C 0 5 4  
 4 C 0 6 9  
 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平11-75910  
 (22)出願日 平成11年3月19日(1999.3.19)

(71)出願人 000001889  
 三洋電機株式会社  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
 (72)発明者 渡辺 浩志  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 太田 妙子  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (74)代理人 100111383  
 弁理士 芝野 正雅

最終頁に続く

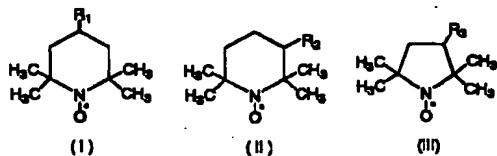
(54)【発明の名称】 非水系電解液二次電池

## (57)【要約】

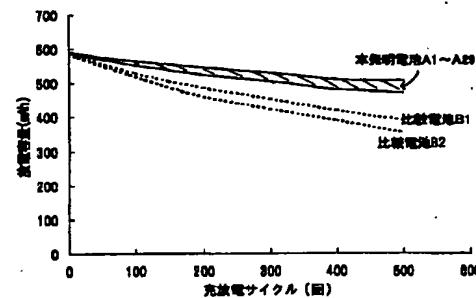
【課題】 非水系電解液二次電池のサイクル特性を改善する。

【構成】 非水系電解液二次電池の非水系電解液が、次の化6の一般式(I)、(II)または(III)

## 【化6】

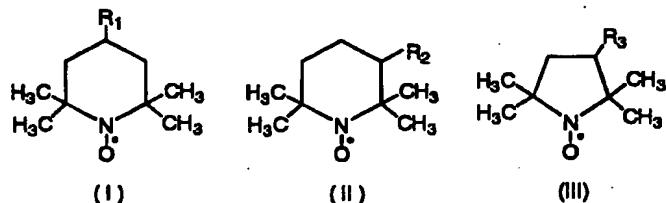


で示されるN-オキシル化合物[前記一般式においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はH、OH、NH<sub>2</sub>、CN、COOH及びNHCOCH<sub>2</sub>X(X=F、Cl、BrまたはI)からなる群の少なくとも一つの置換基]を含有することにより、溶媒の分解に起因して起こる非水系電解液の劣化が抑制され、二次電池のサイクル特性、保存特性が向上する。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムの吸蔵・放出が可能な物質を主材とする負極と、これら両電極を隔離するセパレーターと、非水系電解液とを備えてなる非水系電解液二次電池において



[但し、前記各一般式において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、H、OH、NH<sub>2</sub>、CN、COOH及びNHCOCH<sub>2</sub>X（X=F、Cl、BrまたはI）からなる群の少なくとも一つの置換基である]を含有していることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記一般式(I)、(I I)または(I I I)で示されるN-オキシル化合物において、置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、H、OH、NH<sub>2</sub>、CN及びCOOHからなる群から選択された少なくとも一つの置換基であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記非水系電解液が、N-オキシル化合物を、0.01～3.0M含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 前記非水系電解液には、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>及びLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>からなる群から選ばれた少なくとも一種の電解質塩が添加されていることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 前記N-オキシル化合物が、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ,フリーラジカル)、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、4-シアノ-TEMPO、4-カルボキシ-TEMPO、4-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、4-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、3-ヒドロキシ-TEMPO、3-アミノ-TEMPO、3-シアノ-TEMPO、3-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、3-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、プロキシル、 $\beta$ -ヒドロキシプロキシル、 $\beta$ -(2-プロモアセタミド)-プロキシル及び $\beta$ -(2-ヨードアセタミド)-プロキシルよりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1又は請求項2又は請求項3記載の非水系電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、特にサイクル特性の向上を目的とした非

\*て、

前記非水系電解液が、次の化1における一般式(I)、(I-I)または(III)で示されるN-オキシル化合物

【化 1】

## 水系電解液の改良に関する。

[0002]

【従来の技術】非水系電解液二次電池の電解液として、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの溶媒に、LiPF<sub>6</sub>やLiClO<sub>4</sub>などの電解質溶質を溶かした非水系電解液を使用した場合、溶質や溶媒の分解に起因して非水系電解液が劣化するため、電池の高温保存特性が著しく低下するという欠点があった。

【0003】この点を改良するために、二環性三級アミンの添加（特公平6-87425号公報を参照）により、電解液の熱安定性の向上を図ることが提案されている。

【0004】しかしながら、本発明者らが検討した結果、添加剤としての二環性三級アミンを含有した非水系電解液二次電池には、サイクル寿命が短いという課題があることが分かった。

(0005)

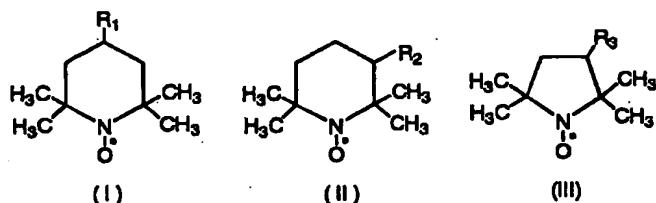
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来電池の課題を解決すべくなされたものであって、高温保存特性を向上させることを目的とする。また、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池を提供すること目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する為の本発明に係わる非水系電解液二次電池は、正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を主材とする負極と、これら両電極を隔壁するセパレーターと、非水系電解液とを備えてなる非水系電解液二次電池（以下、「本発明電池」と称することがある。）であって、前記非水系電解液が、次の化2の一般式(I)、(II)または(III)で示されるN-オキシリル化合物

[0007]

【化2】



〔0008〕〔前記各式において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、H、OH、NH<sub>2</sub>、CN、COOH及びNHCOC<sub>2</sub>X（X=F、Cl、BrまたはI）からなる群の少なくとも一つの置換基〕を含有していることを特徴とする。尚、前記NH<sub>2</sub>はアミノ基、前記NHCOC<sub>2</sub>Xはアミド基から構成されている。

【0009】このように、本発明電池においては、上記一般式(I)、(I I)または(I I I)で示されるN-オキシリル化合物が添加された非水系電解液が使用されており、充放電サイクル時に起こる放電容量の低下及び保存後の放電容量の低下が抑制される。

【0010】詳述すると、上記N-オキシル化合物に、溶媒分子から生成したラジカル種を捕捉させて不活性化することにより、溶媒の安定化、つまり非水系電解液の劣化防止を実現したものである。

【0011】ここで、前記N-オキシル化合物において、置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>としては、H、OH、NH<sub>2</sub>、CN及びCOOHからなる群から選択された少なくとも一つの置換基であることが好ましい。

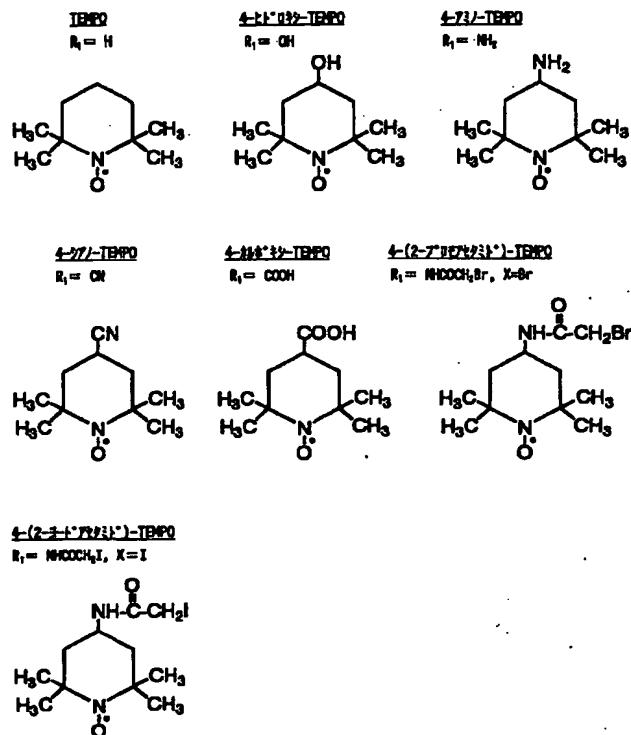
【0012】本発明において使用されるN-オキシル化合物の具体例としては、例えば、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ペリジニロキシ、フリーラジカル)、4-

-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、4-シアノ-TEMPO  
0、4-カルボキシ-TEMPO、4-(2-プロモアセタミド)-TEMPO

10 0, 4-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO, 3-ヒドロキシ-TEMPO  
 0, 3-アミノ-TEMPO, 3-シアノ-TEMPO, 3-(2-プロモアセタミド)-TEMPO, 3-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO, プロキシル,  $\beta$ -ヒドロキシ-プロキシル,  $\beta$ -(2-プロモアセタミド)-プロキシル,  $\beta$ -(2-ヨードアセタミド)-プロキシルなどが挙げられる。

【0013】ここで、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ペリジニロキシ, フリーラジカル)は上述の一般式(I)においてR<sub>1</sub>をHとしたもの、4-ヒドロキシ-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をOHとしたもの、4-アミノ-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をNH<sub>2</sub>としたもの、4-シアノ-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をCNとしたもの、4-カルボキシ-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をCOOHとしたもの、4-(2-プロモアセタミド)-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をNHCOCH<sub>2</sub>Brとしたもの、4-(2-ヨードアセタミド)-TEMPOは前記R<sub>1</sub>をNHCOCH<sub>2</sub>Iとしたものである。そして、TEMPO以外の、4位を置換したものを「4-置換TEMPO」と称することがある。これら化合物の構造式を、次の化3に示す。

【0014】

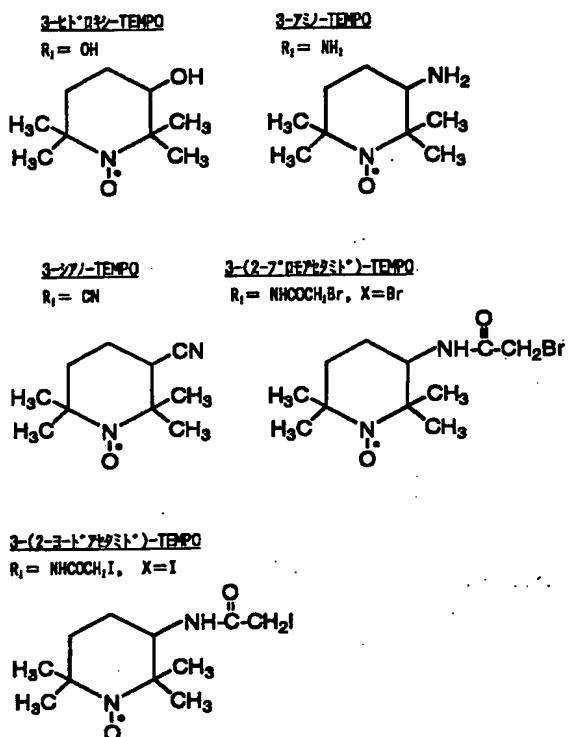


【0015】次に、3-ヒドロキシ-TEMPOは一般式(I I)において $R_2$ をOHとしたもの、3-アミノ-TEMPOは前記 $R_2$ を $NH_2$ としたもの、3-シアノ-TEMPOは前記 $R_2$ をCNとしたもの、3-(2-ブロモアセタミド)-TEMPOは前記 $R_2$ を $NHCOC$  $H_2Br$ としたもの、3-(2-ヨードアセタミド)-TEMPOは前記

$R_2$ を $NHCOCCH_2I$ としたものである。そして、3位を置換したものを「3-置換TEMPO」と称することがある。これら化合物の構造式を、次の化4に示す。

【0016】

【化4】

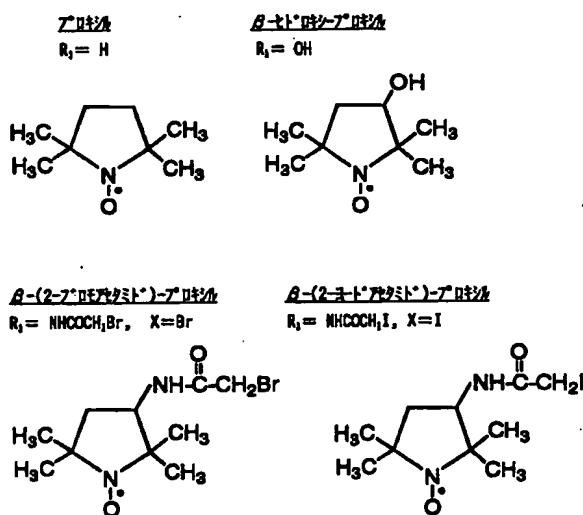


【0017】そして、プロキシルは一般式(I I I)においてR<sub>3</sub>をHとしたもの、β-ヒドロキシ-プロキシルは前記R<sub>3</sub>をOHとしたもの、β-(2-ブロモアセタミド)-プロキシルは前記R<sub>3</sub>をNHCOCH<sub>2</sub>Brとしたもの、β-(2-ヨードアセタミド)-プロキシルは前記R<sub>3</sub>をNHCOCH<sub>2</sub>Iとした \*30

\* ものである。これら化合物の構造式を、次の化5に示す。

【0018】

【化5】



【0019】上記N-オキシル化合物の、非水系電解液 50 ヘの添加量は少量でもその効果を発揮するが、特に0.01

~3.0M (モル/リットル) の範囲が好ましい。

【0020】ここで、前記非水系電解液には、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>及びLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>からなる群から選ばれた少なくとも一種の電解質塩が添加、含有されているものが好ましい。

【0021】本発明は、非水電解液に添加する添加剤の改良に関する。それゆえ、添加剤以外の他の電池材料については、非水系電解液二次電池用として従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【0022】非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン (EME) などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

【0023】この中でも、本発明で規定する添加剤との相性が良く、サイクル特性を向上させる上で特に好ましい溶媒は、一種又は二種以上の環状炭酸エステルと一種又は二種以上の鎖状炭酸エステルとの体積比1:4~4:1の混合溶媒である。この環状炭酸エステルとしては、EC、PC、VC、BC、鎖状炭酸エステルとしてはDMC、DEC、EMCが列挙できる。

【0024】正極材料としては、二酸化マンガン、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有バナジウム酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウム含有クロム酸化物、リチウム含有チタン酸化物が例示される。

【0025】また、負極材料としては、金属リチウムや、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、黒鉛や、コークスや、有機物焼成体等の炭素材料、SnO<sub>2</sub>、SnO、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

【0026】本発明電池はサイクル特性、保存特性に優れている。この理由は、次のとおりである。非水系電解液に添加したN-オキシリ化合物が、溶媒分子の分解により生成したラジカル種を捕捉し、非水系電解液中の他の溶媒分子とラジカル種との接触を断ち、ラジカル種を他の溶媒分子に対して不活性化すると考えられる。これが充放電時に起こる電解液の分解反応を抑制し、充放電における可逆性が向上するためと推察される。

【0027】また、室温下のみならず、高温下においても電解液が安定に存在しうるため、高温保存特性にも優れた非水系電解液二次電池を得ることができる。

【0028】

【実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定

されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(実験1) この実験1では、添加剤の種類（各種N-オキシリ化合物を使用）と、電池の充放電サイクル特性の関係を調べた。そのために、添加剤の添加有無及び各種添加剤を用いて、二次電池を作製した。詳細は、以下のとおりである。

【正極の作製】正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub>粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混合してスラリーを調整した。このスラリーを、集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して、活物質層を形成した後、150°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【負極の作製】天然黒鉛85重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合しスラリーを調整した。このスラリーを、銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150°Cで2時間、真空乾燥して、負極を作製した。

20 【非水電解液の調製】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、電解質塩LiPF<sub>6</sub>を0.5M溶かし、更に、それぞれTEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ、フリーラジカル)、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、4-シアノ-TEMPO、4-カルボキシ-TEMPO、4-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、4-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、3-ヒドロキシ-TEMPO、3-アミノ-TEMPO、3-シアノ-TEMPO、3-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、3-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、プロキシル、β-ヒドロキシ-プロキシル、β-(2-プロモアセタミド)-プロキシル、β-(2-ヨードアセタミド)-プロキシルを、非水電解液に対して1.0Mとなるように添加混合して、各種非水系電解液を調製した。

【電池の作製】上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解液二次電池（電池寸法：直径14 mm、高さ50 mm）の本発明電池A1~A16を作製した。尚、いずれの電池も、セパレータとしてポリプロピレン製の多孔膜を用いた。

【0029】電解液に添加剤を添加しない電池を作製し、比較電池B1とした。

40 【0030】また、電解液への添加剤として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンを添加した比較電池B2を作製した。この比較電池B2は、特公平6-87425号公報に開示された技術思想に近い電池である。

<充放電サイクル試験>各電池を、室温(25°C)にて、180mAで4.2Vまで定電流充電した後、180mAで3.0Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。この結果を、表1に示す。

【0031】

【表1】

電池	添加剤	添加量 (M)	初期放電 容量 (mAh)	500サイクル後 放電容量 (mAh)	放電容量 残存率 (%)
A1	TEMPO	1.0	590	505	85.6
A2	4-ヒドロキシ-TEMPO	1.0	589	495	84.1
A3	4-アミノ-TEMPO	1.0	589	503	85.4
A4	4-シアノ-TEMPO	1.0	590	500	84.8
A5	4-カルボキシ-TEMPO	1.0	590	504	85.4
A6	4-(2-ブロキシメチル)-TEMPO	1.0	590	491	83.2
A7	4-(2-3-ト'ブロキシメチル)-TEMPO	1.0	589	491	83.4
A8	3-ヒドロキシ-TEMPO	1.0	588	498	84.7
A9	3-ブロキシ-TEMPO	1.0	589	502	85.2
A10	3-シアノ-TEMPO	1.0	588	498	84.9
A11	3-(2-ブロキシメチル)-TEMPO	1.0	589	486	82.6
A12	3-(2-3-ト'ブロキシメチル)-TEMPO	1.0	588	487	82.8
A13	アミン	1.0	588	491	83.5
A14	β-ヒドロキシ-ブロキシル	1.0	580	491	83.2
A15	β-(2-ブロキシメチル)-β-ヒドロキシル	1.0	589	488	82.8
A16	β-(2-3-ト'ブロキシメチル)-β-ヒドロキシル	1.0	589	486	82.6
B1	無添加	—	590	392	66.4
B2	1,8-ジブロキシ-590[5,4,0]ウツボ -7-イソ	1.0	586	354	60.4

【0032】表1より、本発明電池A1～A16は、添加剤を無添加の比較電池B1及び添加剤として1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エンを添加した比較電池B2に比べて、サイクル後の放電容量残存率が高く、サイクル特性が良いことが分かる。

【0033】また、4-置換TEMPO、嵩の低い置換基R<sub>2</sub>を有する3-置換TEMPOおよび嵩の低い置換基R<sub>3</sub>を有するブロキシルを電解液に添加した本発明電池A1～A10、A13およびA14は、置換基NHCOCH<sub>2</sub>X (X=BrまたはI)に代表される嵩高い置換基R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>を有する3-置換TEMPOおよびブロキシルを添加した本発明電池A11、A12、A15およびA16に比べて、サイクル特性に優れる傾向が見られた。

【0034】これは、嵩高い置換基R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、即ち置換基NHCOCH<sub>2</sub>Iまたは置換基NHCOCH<sub>2</sub>Brを有することにより、分子内の立体障害が大きくなるためと推定される。このことから、3-置換TEMPOおよびブロキシルにおいて

20\*で、置換基R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は嵩の低いもの、即ちOH、NH<sub>2</sub>、CN及びCOOHから選択されたものが、好ましいと思われる。

(実験2) この実験2では、添加剤の非水系電解液への好適な添加量を調べた。先ず、電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、電解質塩LiPF<sub>6</sub>を0.5M溶かした溶液を準備する。ここに、更にTEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ、フリーラジカル)を非水系電解液に対して、表2に示す濃度となるように添加混合して、非水系電解液を調製した。これらの非水電解液を使用したこと30以外は、上記実験1と同じ条件のサイクル試験を行った。

【0035】この結果を表2に示す。尚、表2には、本発明電池A1及び比較電池B1の結果も表1より転記して示してある。

【0036】

【表2】

電池	TEMPO 添加量 (M)	初期放電容量 (mAh)	500サイクル 後放電容量 (mAh)	放電容量 残存率 (%)
B1	無添加	590	392	66.4
A17	0.001	590	469	79.5
A18	0.01	589	485	82.3
A19	0.1	589	494	83.8
A1	1.0	590	505	85.6
A20	2.0	590	496	84.1
A21	3.0	588	485	82.4
A22	4.0	587	488	79.8

【0037】表2に示すように、本発明電池A1及びA18～A21のサイクル特性が特に良い。この事実から、TE

MPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ、フリーラジカル)を非水系電解液に対して、0.01～3.0Mと

なるように添加混合して使用することが好ましいことが分かる。

【0038】尚、TEMPO以外のN-オキシル類を使用する場合も、添加量が0.01~3.0Mとなるように使用することが好ましいことを別途確認した。

(実験3) この実験3では、電解質塩の種類とサイクル特性の関係を調べた。先ず、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、表3に示す種々の電解質塩を0.5M溶かした溶液を準備する。ここに、添加剤としてのTEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ペリジニロキシ,フリーラジカル)を、非水系電解液に対して1.0Mとなるように添加混合して、非水系電解\*

\*液を調製した。そして、これらの非水電解液を使用したこと以外は、上記実験1と同様にして本発明電池A23~A29を作製し、次いで実験1と同じ条件のサイクル試験を行った。

【0039】結果を表3及び図1に示す。図1は、本発明電池A1~A29及び比較電池B1、B2についての、充放電サイクル特性図である。図1において、縦軸は放電容量(mAh)、横軸は充放電サイクル(回)を示してある。

尚、表3には本発明電池A1及びB1の結果も表1より転記して示してある。

【0040】

【表3】

電池	電解質塩	初期放電容量(mAh)	500サイクル後放電容量(mAh)	放電容量残存率(%)
A1	LiPF <sub>6</sub>	590	505	85.6
A23	LiBF <sub>4</sub>	586	494	84.3
A24	LiN(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	586	500	85.3
A25	LiAsF <sub>6</sub>	588	493	83.8
A26	LiSbF <sub>6</sub>	587	486	82.8
A27	LiAlF <sub>4</sub>	582	481	82.6
A28	LiClO <sub>4</sub>	588	489	83.1
A29	LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	587	492	83.9
B1	LiPF <sub>6</sub>	590	392	66.4

【0041】表3に示すように、本発明電池A1、A23及びA24のサイクル特性が特によい。この事実から、電解質塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>及びLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を使用することが好ましいことが分かる。

(実験4) この実験4では、添加剤の種類と高温保存特性の関係を調べた。具体的には、本発明電池A1~A29及び比較電池B1、B2を80°Cで保存し、各電池の保存に伴う内部抵抗の変化を調べるというものである。

【0042】この結果を、図2に示す。図2は、電池の保存期間(日数)と電池の内部抵抗の関係を示している。

【0043】これより、本発明電池A1~A29は内部抵抗の上昇が、比較電池B1、B2に比べて小さく、保存特性に優れていることが分かる。

【0044】また、更に、本発明電池A1~A29及び比較電池B1、B2を80°Cで保存し、各電池の保存に伴う開路電圧の変化を調べた。

【0045】この結果を、図3に示す。図3は、電池の保存期間(日数)と電池の開路電圧の関係を示してい

る。

【0046】これより本発明電池A1~A29は開路電圧の降下が比較電池B1、B2に比べて小さく、N-オキシル化合物の添加が、保存時における開路電圧の降下抑制に対して効果的であることが分かる。

【0047】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明では特定の添加剤を含有する非水系電解液を使用することにより、非水系電解液中の溶媒の分解に起因して起こる非水系電解液の劣化が抑制され、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池が提供できる。

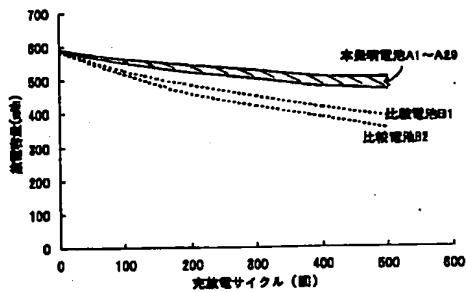
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

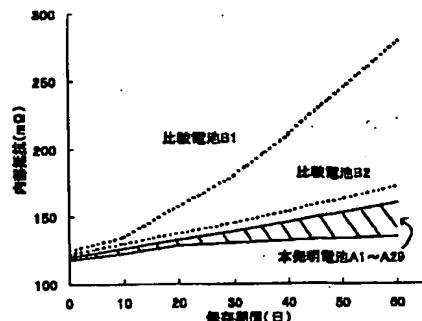
【図2】本発明電池及び比較電池の高温保存に伴う内部抵抗変化を示すグラフである。

【図3】本発明電池及び比較電池の高温保存に伴う開路電圧変化を示すグラフである。

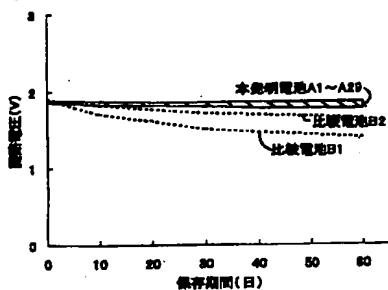
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08  
EE01 EE28 EE30 EE32 FF01  
FF24 FF28 FF30 FF32  
4C069 AA01 AA11 AA23 BA01 BC04  
BC28  
5H029 AJ05 AK03 AL07 AL12 AM02  
AM07 HJ02